

Rec'd PCT/PTO 11 MAY 2005

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-275206

(43)Date of publication of application : 05.12.1986

(51)Int.Cl.

A61K 6/08  
// C08F220/14  
C08F220/18  
C08F220/20

(21)Application number : 60-106687

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.05.1985

(72)Inventor : TSUMATO TERUO  
ISHIDA HIROSHI  
GOTO TATSUO

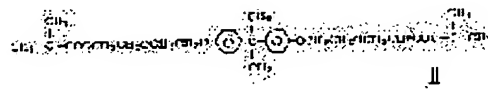
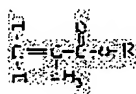
## (54) MATERIAL FOR MENDING DENTURE BASE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled mending material composed of a monomer mixture containing methyl methacrylate, etc., at a specific ratio, and capable of mending a denture base made of a thermoplastic resin easily without causing stress-cracking.

CONSTITUTION: A monomer mixture containing (A) 10W60(wt)% methyl methacrylate of formula I (R is CH<sub>3</sub>), (B) 1W60% aliphatic methacrylate of formula I (R is an aliphatic group other than CH<sub>3</sub>, preferably 2W6C alkyl) and (C) 5W60% dimethacrylate containing aromatic ring, e.g. a bisphenol A dimethacrylate such as the compound of formula II, etc., is stirred and mixed homogeneously at room temperature to obtain the objective material. The mixture can be used for the mending of a plastic denture base produced e.g. by the injection molding of a thermoplastic resin such as a polysulfone resin.

EFFECT: It has excellent handleability and high compatibility of three monomers. A homogeneous liquid having moderate viscosity can be produced and the mending of a denture base can be carried out in high quality.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-275206

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月5日

A 61 K 6/08  
// C 08 F 220/14  
220/18  
220/20

1 0 1

7166-4C  
8319-4J

8319-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)+/

⑮ 発明の名称 義歯床補修用材料

⑯ 特 願 昭60-106687

⑰ 出 願 昭60(1985)5月17日

⑱ 発 明 者 妻 藤 照 夫 高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 石 田 博 士 高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内  
⑳ 発 明 者 後 藤 達 男 新潟市有明大橋町1969番地77号  
㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地  
㉒ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

義歯床補修用材料

## 2. 特許請求の範囲

- (1) ①メチルメタクリレート 10~60重量%、  
②メチルメタクリレート以外の脂肪族メタクリレート 10~60重量%、および  
③芳香環を含むジメタクリレート 5~60重量%を含有する単量体混合物からなる義歯床補修用材料

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱可塑性樹脂を射出成形法、押出成形法、トランスファー成形法または圧縮成形法等で成形して得られる樹脂製義歯床の補修用材料に関する。

(従来の技術)

従来の樹脂製義歯床は、アクリル系樹脂を用い、ポリマーとモノマーの加熱重合による加圧成形法によりえていた。そしてこれは補修材料として同

一のアクリルポリマー粉末とアクリルモノマー液を用いるため補修が簡便であるという利点があった。

しかしこのようなアクリル系樹脂の加熱重合によりえられた義歯床は脆く、薄い部分は咬合力により破折することが多く、加熱重合反応が不十分な場合が多いため残留モノマーが溶出してアレルギー症状を起こすといった衛生上の欠点をも有していた。

このような欠点を解消するものとして熱可塑性樹脂を用い、射出成形法、圧縮成形法(特開昭58-1439)、押出成形法、トランスファー成形法などの成形法により義歯床を製作する方法が提案されている。

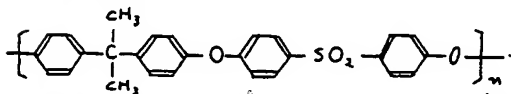
これらの方法に用いられる熱可塑性樹脂としては、成形の際熱的に劣化を起こさず、適度な粘度を有し、良好な賦型性をもち、歯肉に近似した色に着色が可能で、適度な剛性と耐湿性を有し、かつ高い強靱性を備えていることが要求される。

したがって、ポリスチレン、ポリメチルメタク

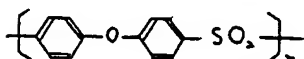
BEST AVAILABLE COPY

リレート、ポリメチルメタクリレート、透明サイロン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、透明ABS、ポリサルホン系樹脂などが使用され、なかでもポリサルホン、ポリエーテルサルホンなどのポリサルホン系樹脂が耐湿、剛性、耐歯ブラシ摩耗性などにすぐれるため好ましい。

なかでも



構造を有する UCC 製ポリサルホン Udel<sup>®</sup> や



構造を有する ICI 製のポリエーテルサルホン Vectrex<sup>®</sup> が好ましい。

(発明が解決しようとする問題点およびそれを解決するための手段)

上記の熱可塑性樹脂、とくに義歯床として好ましいポリサルホン系樹脂は機械的強度が高く、耐衝撃性に優れてはいるが、アクリルモノマー液に

で示され、義歯床用レジンとして一般に用いられているものである。

本発明に使用されるメチルメタクリレート以外の脂肪族メタクリレートとしては、上記 R がエチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、アリル、フェニル、ベンジル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、シクロヘキシル、ラウリル、ノルマルブトキシエチルのものや、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられ、この内 R が炭素数 2~6 のアルキル基のものが好ましい。

なかでもブチルメタクリレートが好ましく、取扱性、臭気、前記熱可塑性樹脂のストレスクラッキング性から特にイソブチルメタクリレート、ノルマルブチルメタクリレートが好ましい。

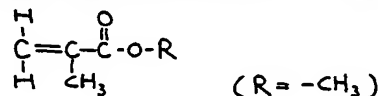
接するとストレスクラッキングを起こしやすいため、従来のアクリル樹脂製義歯床に用いられているアクリルモノマーとポリマーを含む補修用即時重合レジンはその使用が制限され、適用範囲が狭いという問題があった。

本発明はポリサルホン系樹脂などの熱可塑性樹脂、特にポリサルホン系樹脂で成形された義歯床にたいしてストレスクラッキングを起こさずに簡単に補修を行うことができる義歯床補修用材料を提供するものである。

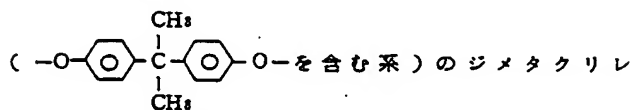
即ち本発明は、

- ①メチルメタクリレート 10~60重量%、
- ②メチルメタクリレート以外の脂肪族メタクリレート 10~60重量%、および
- ③芳香環を含むジメタクリレート 5~60重量%を含有する単量体混合物からなる義歯床補修用材料に関するものである。

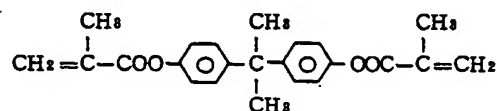
本発明に使用されるメタクリレートは、構造式



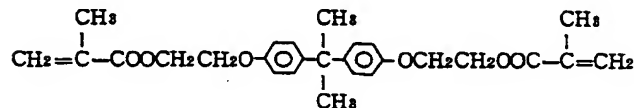
本発明で使用される芳香環を含むジメタクリレートとしては、ビスフェノール A 系



が取扱性作業性がよく好ましい。例えば、2, 2'-ジ(4-メタクリロキシフェニル)プロパン

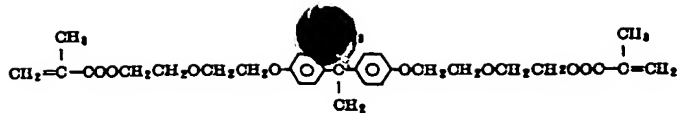


2, 2'-ジ(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン

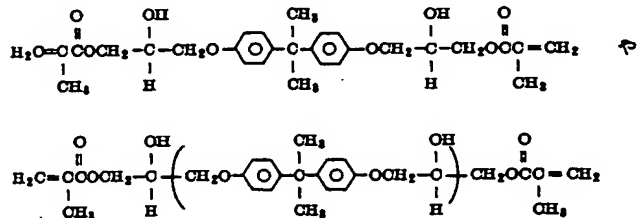


2, 2'-ジ(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン

BEST AVAILABLE COPY



2, 2'-ビス〔4-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン(以下 Bis-GMA と略す)



(n=2ないし5の整数)

などの歯科充てん用コンポジットレジジンとして使用されているジメタクリレートである。

この内、Bis-GMAが粘度、補修後の物性などから特に好ましい。

び補修部の硬度等を考慮すると、なかでも

① 20～40重量%

② 40～60重量%

③ 10～30重量%

のものが最も好ましい。

本発明の単量体混合物を作る方法は限定されるものではない。例えば所定量の単量体を適当量の容量の容器に入れ、適当な温度、例えば室温、にて均一に攪拌混合する方法を用いることができる。

補修用材料としての機能を著しく低下させない範囲で本発明の単量体混合物にジメタクリル酸エチレンなどの架橋剤や、ハイドロキノン、モノメチルエーテルなどの反応抑制剤、着色剤、補強剤等を必要に応じて適当量配合して使用することができる。

本発明の単量体混合物に補修の際併用して使用されるアクリルポリマー粉末としては、一般に市販されているアクリル義歯床補修用ポリマー粉末が適用される。

アクリルポリマー粉末の主成分はポリメタクリ

つぎにこれらのについて述べる。

①メチルメタクリレートが60重量%をこえる、と、熱可塑性樹脂、特にポリサルホン系樹脂、においてクラックを発生しやすい。残留歪の大きい箇所でも顕著である。また10重量%未満であると補修材料として併用されるアクリルポリマー粉末(一般にはポリメチルメタクリレート)との親和性が不十分のため均一な補修剤とならず、良好な補修効果が得られない。

また、①が10～60重量%であっても、②メチルメタクリレート以外の脂肪族メタクリレートが10重量%未満であると、粘度が高くなり取扱性が適当でなくなる。一方②が60重量%を越えると前記アクリルポリマー粉末との併用により補修した部分の硬度が不十分となる。

さらに、③芳香環を含むジメタクリレートが5重量%未満であると補修部の硬度が不十分となり、60重量%を越えると粘度が高くなりすぎ取扱上好ましくなくなる。

取扱性、臭気、熱可塑性樹脂のクラック性およ

ル酸メチルであり、その形態はビーズ状あるいは碎片状である。粉末には反応開始剤として過酸化ベンゾイル(0.3～3.0%)が含まれている。また活性剤即ち助触媒や、重合後に希望の色調になるよう着色剤も配合されていることがある。

本発明の単量体をもちいて補修する方法は特に限定されない。アクリル義歯床の補修に一般的に適用されている方法が適用できる。

例えば、無圧(筆積)法に従えば、該単量体とポリマーを別々のダッペングラスにとり、窩洞をまず単量体でぬらし、ついでクロテン(黒貂)の毛で作った筆の先を該単量体を含んだ穂先をポリマーに触れさせ、少量のポリマー粉末をくっつけ小さなビード、即ち粉末粒子と単量体とからなるだんごを作る。筆の先に作られたこのビードをただちに窩洞底に墜りつける。すでに単量体で濡らされている窩洞底上をこの流動性のある混合物は容易に流れていく。この操作を何回も繰り返し最終的に窩洞全体を充填することによって補修が行われる。

BEST AVAILABLE COPY

以上の述べたごとく、本発明の単量体混合物をアクリルポリマー粉末とともに前述の筆積み法により熱可塑性樹脂製義歯床の補修に用いれば、取扱性が良好であり、義歯床のクラックの発生がなく補修部の硬度も良好である。

これは、メチルメタクリレートのみでは熱可塑性樹脂、とくに残留応力の大きい部分でクラックが発生するが、メチルメタクリレート以外のメタクリレートの配合が該樹脂のクラック抵抗性を向上させる作用をしているためと推定される。

該メタクリレートの配合で低下した反応性の低下による補修部の硬度低下を多官能モノマーである芳香環を含むジメタクリレートが補い、3つの単量体の親和性が極めて良好であり均一な混合液となり粘度も適当であることから良好な補修が行えるものと推定される。

以下実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。

#### 実施例 1

塗布処理した後、通法の筆積み法により補修した。

該義歯床は、陶歯周辺の最も残留応力が大きいと推定される箇所にもクラック発生などのなんらの異常も認められず、良好な外観と強固な密着性を有した。

#### 実施例 2

補修用材料として、実施例 1 の単量体混合液を用いるかわりに、メチルメタクリレート 40 重量％、シクロヘキシルメタクリレート 30 重量％、Bis-GMA 30 重量％の混合液を用いる以外はすべて実施例 1 と同様の実験を行った。

実施例 1 同様、義歯床にクラックの発生がなく良好な補修が達成された。

#### 比較例

補修用材料として、実施例 1、2 の単量体混合液を用いるかわりに、メチルメタクリレートを用いる以外はすべて実施例と同様の実験を行った。

ポリエーテルサルホン製義歯床の補修箇所にクラックが発生しており、使用上問題となるものであった。

義歯床ワックス模型に埋め込まれたフラスコを加熱し、ワックスを軟化、流ろうさせた後フラスコ下部の石膏型上に義歯床成形用としてポリエーテルサルホン (ICI 製、Victrex<sup>®</sup> 4100 G) の歯肉様に着色された U 字型成形品を位置させ 380℃ の熱風を吹きつけることにより、該成形品を軟化させた後、陶歯の埋設された上フラスコを合着し圧縮成形機にかけ圧縮成形し、その後自然冷却させた。

冷却後、上下フラスコを分割し義歯床を取り出した。

補修用材料としてメチルメタクリレート 40 重量％、イソブチルメタクリレート 40 重量％、Bis-GMA 20 重量％を混合攪拌し、均一な液を調製した。該単量体混合液と市販のアクリル義歯床補修用粉末ポリマー (而至歯科工業製 UNIFAST パウダー) を使用し、予め補修剤と義歯床の密着性を向上させるため、所定の補修箇所を、ポリメチルメタクリレート 5 重量％、ポリカーボネート 5 重量％を含む塩化メチレン溶液で

以上述べたことから明らかな様に、本発明の単量体混合物を用いることにより、熱可塑性樹脂製、とくにポリサルホン系樹脂製義歯床の補修を従来のアクリルレジジン床と同程度に簡単にこなうことができ、該義歯床の多くの利点を生かし適用範囲を広げることができる。

BEST AVAILABLE COPY

特許法第17条の2の~~規定~~による補正の掲載

平 4. 4. 14 発行

昭和 60 年特許願第 106687 号 (特開昭  
61-275206 号, 昭和 61 年 12 月 5 日  
発行 公開特許公報 61-2753 号掲載) につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 2 )

手 続 正 査

51-275206

平成 3 年 12 月 10 日



特許庁長官殿

Int. Cl. 5	識別 記号	庁内整理番号
A61K 6/08	101	7019-4C
// C08F220/14		7242-4J
220/18		
220/20		7242-4J

1. 事件の表示

昭和 60 年特許願第 106687 号

2. 発明の名称

義歯床補修用材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府中央区北浜四丁目5番33号

(平成元年2月13日住居表示変更)

(209) 住友化学工業株式会社

代表者 森 英雄

4. 代 理 人

大阪府中央区北浜四丁目5番33号

住友化学工業株式会社内

弁理士(8597) 諸 石 光 熙

連絡先 特許 K061220-3404

3.12.12



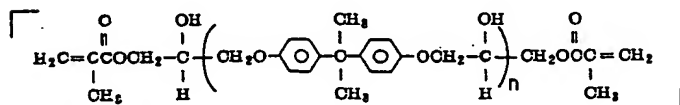
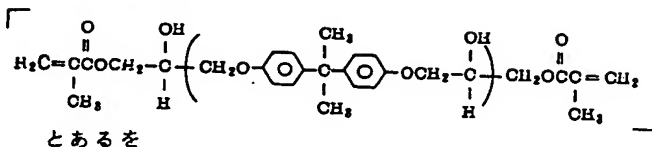
5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書の第6頁第5行目、8行目、11行目および  
第7頁第2行目に「2, 2'」とあるを「2, 2」  
と補正する。

(2) 同第7頁第6行目に



と補正する。

(3) 同第8頁第4行目に「大きな」とあるを「大きい」と  
と補正する。

以上

BEST AVAILABLE COPY